

CLIPPEDIMAGE= JP405021651A

PAT-NO: JP405021651A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05021651 A

TITLE: EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL FOR SEALING
SEMICONDUCTOR

PUBN-DATE: January 29, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FURUSAWA, FUMIO

ICHIMURA, SHIGEKI

HAGIWARA, SHINSUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03171553

APPL-DATE: July 12, 1991

INT-CL (IPC): H01L023/29;H01L023/31 ;C08G059/62 ;C08K003/36
;C08L063/00

US-CL-CURRENT: 257/789,257/793 ,257/795

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide semiconductor sealing epoxy resin
molding material low in
expansion and elastic coefficient.

CONSTITUTION: Molding material is composed of essential
components such as (A)
epoxy resin possessing two or more of epoxy groups in a
single molecule, (B)
compound possessing two or more of phenolic hydroxyl groups
in a single
molecule, (C) curing accelerator which accelerates the
reaction of epoxy groups
with phenolic hydroxyl groups, (D) reaction product of
dimethyl silicone oil

which is possessing mercapto groups at its both ends and 40-60 in degree of polymerization and the epoxy resin represented by (A), and (E) filler 83% by weight of all composition, where the filler is spherical molten silica composed 9-13% by weight of less than $2\mu\text{m}$ having the following particle size distribution: 18-24% by weight of $2-8\mu\text{m}$, 12-16% by weight of $8-16\mu\text{m}$, 17-21% by weight of $16-32\mu\text{m}$, 26-32% by weight of $32-64\mu\text{m}$, and 4-8% by weight of above $64\mu\text{m}$.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21651

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 23/29				
23/31				
C 0 8 G 59/62	N J F	8416-4 J		
C 0 8 K 3/36	N K X	7167-4 J		
		8617-4 M	H 0 1 L 23/ 30	R
審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平3-171553

(22)出願日 平成3年(1991)7月12日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 古沢 文夫

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72)発明者 市村 茂樹

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72)発明者 萩原 伸介

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂成形材料

(57)【要約】

【目的】 低膨張でかつ低弾性率である半導体封用エポキシ樹脂成形材料を提供する。

【構成】 (A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物

(C) エポキシ基とフェノール性水酸基の反応を促進する硬化促進剤

(D) 両末端にメルカプト基を有する平均重合度40～60のジメチルシリコンオイルと(A)成分とを反応させた反応物

(E) 充填剤が組成物全体に対して83重量%以上配合され、その充填剤が下記の粒度分布を有する球形の溶融シリカ

2μm以下 : 9～13重量%

2～8μm : 18～24重量%

8～16μm : 12～16重量%

16～32μm : 17～21重量%

32～64μm : 26～32重量%

64μm以上 : 4～8重量%
を必須成分として成る成形材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物

(C) エポキシ基とフェノール性水酸基の反応を促進する硬化促進剤

(D) 両末端にメルカプト基を有する平均重合度40～60のジメチルシリコンオイルと(A)成分とを反応させた反応物

(E) 充填剤が組成物全体に対して83重量%以上配合され、その充填剤が下記の粒度分布を有する球形の溶融シリカ

2 μ m以下 : 9～13重量%

2～8 μ m : 18～24重量%

8～16 μ m : 12～16重量%

16～32 μ m : 17～21重量%

32～64 μ m : 26～32重量%

64 μ m以上 : 4～8重量%

を必須成分として成ることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂成形材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低膨張かつ低弾性率な半導体封止用エポキシ樹脂成形材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、他の熱硬化性樹脂に比べて、電気特性、機械特性、耐熱性、接着性、耐水性等に優れているため各種成形材料として広く利用されている。特に最近においては半導体封止用成形材料として注目されている。エポキシ樹脂成形材料で封止された樹脂封止型半導体装置は、線膨張係数の異なる種々の部材から構成されているため、外部環境の温度変化により熱応力が発生する。このうち成形材料に起因する熱応力が最も大きくさまざまな故障の原因となる。具体的な故障モードとしてはアルミ配線変形、パッシベーションクラック、パッケージクラックなどであり、この結果、素子特性変動やアルミ配線腐食を引き起こす。

【0003】半導体素子の集積度は年々向上しており、それに伴い配線の微細化、多層配線化、素子サイズの大形化が急速に進んでいる。一方、半導体素子を外部環境から保護するパッケージは、プリント基板への高密度実装の観点から小形薄形化の傾向を強めている。このような大形素子を小形薄形パッケージに封入した樹脂封止型半導体装置では、上述した熱応力に起因する故障が起こり易くなっている。この解決策として封止用成形材料の低応力化が強く求められてきた。

【0004】低応力化を図る方法としては次に示す2つの方法がある。①成形材料の弾性率をできるだけ小さく

する(低弾性率化)。②成形材料の線膨張係数を下げ、できるだけ半導体素子の線膨張係数に近づける(低膨張化)。従来より、それぞれの方法が検討されてきている。まず、①の低弾性率化については各種のゴム成分による改質が検討されてきた。その結果、現在では熱的な安定性に優れたエポキシ樹脂成形材料が広く利用されるようになっている。シリコンオイルは、成形材料のベース樹脂であるエポキシ樹脂及び硬化剤と相溶しないため、ベース樹脂中に微粒子分散(海島製造)し、耐熱性を維持したまま低弾性率化が図れる。

【0005】次に②の低膨張化については、充填剤を増す方向で検討されてきた。この場合、当然のことながら流動性の低下及び弾性率の増大という問題が生ずる。流動性が低下すると、半導体の封止方法として一般的に行われているトランスファー成形ができなくなるため充填剤添加量が限定され、したがって、線膨張係数の低減もおのずと限界があった(1.7 $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度)。この解決策として、充填剤の形状及び粒度分布について種々検討された。その結果、特開昭63-128020及び特開昭64-11355に示されているように、特定の粒度分布を持つ球形シリカを使用すれば従来よりはるかに多量の充填剤を配合することが可能となり、その結果、硬化物の線膨張係数が1.0 $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ を有する低膨張な成形材料が発明された。

【0006】さらに、①と②の手法を組合せ、低膨張低弾性率な硬化物を与える成形材料が特開昭63-108021に開示されている(線膨張係数:1.0 $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、弾性率:2170kg/mm²)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、半導体分野の進歩は目覚ましく、高集積化、素子サイズの大形化は更に進んでいるため、より低応力な封止用成形材料が望まれている。本発明者等は、上記の要求に応えるため、従来技術にない超低膨張かつ低弾性率な成形材料を開発するため鋭意検討を行い、本発明を完成させるに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物

(C) エポキシ基とフェノール性水酸基の反応を促進する硬化促進剤

(D) 両末端にメルカプト基を有する平均重合度40～60のジメチルシリコンオイルと(A)成分と反応させた反応物

(E) 充填剤が組成物全体に対して83重量%以上配合され、その充填剤が下記の粒度分布を有する球形の溶融シリカ

3

【0009】2 μ m以下 : 9~13重量%2~8 μ m : 18~24重量%8~16 μ m : 12~16重量%16~32 μ m : 17~21重量%32~64 μ m : 26~32重量%64 μ m以上 : 4~8重量%

を必須成分として成ることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂成形材料である。

【0010】本発明において用いられる(A)成分の1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、半導体封止用エポキシ樹脂成形材料で、一般に使用されているものであれば制限はなくフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のジグリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌール酸等のポリアミンとエピクロヒドリンとの反応で得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で参加して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂、さらにこれらのエポキシ樹脂をハロゲン化したハロゲン化エポキシ樹脂等があり、単独又は2種類以上併用して使用することができるが、耐熱性、耐湿性、コストの点から、エポキシ当量220以下のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を(A)成分全体の50重量%以上使用することが好ましい。

【0011】本発明において用いられる(B)成分の1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物としてはフェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのフェノール類とアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ポリパラビニルフェノール樹脂、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノンなどの多価フェノール類等があり、単独又は2種類以上併用して使用することができるが、コスト及びバランスの点から、ノボラック型フェノール樹脂を(B)成分全体の50重量%以上使用することが好ましい。

【0012】次に、本発明に用いる(C)成分は、上記(A)成分と(B)成分の硬化反応を促進するために必要な成分であり、例えば、1, 5-ジアザビスクロ(4, 3, 0)-5-ノネン、1, 8-ジアザビスクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン(以下、DBUと略す)、DBUテトラフェニルボロン塩、DBUフェノール塩、DBUフェノールノボラック塩、DBUギ酸塩、DBUp-トルエンスルホン酸塩等のシクロアミジン及びその誘導体、ベンジルジメチルアミン、トリエタノール

4

ルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエチレンジアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリ-p-トリホスフィン、ビスジフェニルホスフィノエタン、ビスジフェニルホスフィノブタン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモリホリンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等があげられる。これらは、1種に限らず2種以上併合して用いることができる。

【0013】本発明に用いる(D)成分は、両末端にメルカプト基を有する平均重合度40~60のジメチルシリコンオイルと(A)成分と反応させた反応物である。本発明者等は、充填剤を多量に配合したエポキシ樹脂成形材料の弾性率を効率良く低減するための可とう化剤について検討した結果、両末端にメルカプト基を有する平均重合度40~60のジメチルシリコンオイルとエポキシ樹脂との反応物が有効なことを見出した。低膨張化及び低弾性率化という本発明の目的を達成するためには上記の特定な反応物が重要な役割を果たす。

(D)成分を合成する方法としては(A)成分とシリコンオイルをメチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン等の溶媒に溶解し、トリフェニルホスフィンを触媒として、溶媒の還流温度で5~30時間反応させ、反応終了後溶媒を除去することにより得ることができる。

【0014】この反応においては、触媒として、トリフェニルホスフィンを必要不可欠である。エポキシ基とメルカプト基の反応を促進するアミン類やイミダゾール類を用いても反応物を得ることができるが、この場合、反応物が高分子量化しやすく、その結果、成形材料に配合した場合流動性を低下させることになり好ましくない。(D)成形の合成に際し重要なことは、反応が完結した時点において、(A)成分中の官能基であるエポキシ基の一部が残るように、メルカプト基含有シリコンオイル中のメルカプト基と(A)成分中のエポキシ基の数を考慮して配合することである。すなわち、(A)成分中のエポキシ基を100とした場合、シリコンオイル中のメルカプト基の数が50以下となるように配合し合成反応を行うことが好ましい。

【0015】このような条件下で合成された(D)成分を用いることが、成形材料の低弾性率化に有効である。

また、(D)成分の合成に用いる(A)成分は、先に述べたよ理由により、エポキシ当量220以下のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。(D)成分の配合量は、(D)成分中のシリコン量が(A)+(B)+(D)合計量に対して5~15重量%の範囲とすることが好ましい。5重量%未満では十分な低応力性が得られず、15重量%を越えると硬化物の機械的強度が低下するためである。上記(A)、(B)、(D)成分の配合量としては、3成分中の(エポキシ基数の合計)/(フェノール性水酸基数の合計)が0.8~1.2となるように配合することが、バランスのとれた硬化物を得るために好ましい。

【0016】次に本発明に用いる(E)成分の充填剤は、球形の溶融シリカであって、次の粒度分布を有するものである。

2 μ m以下	: 9~13重量%
2~8 μ m	: 18~24重量%
8~16 μ m	: 12~16重量%
16~32 μ m	: 17~21重量%
32~64 μ m	: 26~32重量%
64 μ m以上	: 4~8重量%

【0017】そして、本発明を達成するためには、この充填剤を組成物全体に対して83重量%以上配合することが必要である。83重量%以下では、従来技術より小さな線膨張係数を与える硬化物が得られない。83重量%以上と多量の充填剤を配合しても上記粒度分布を有する球形シリカを用いることにより、低圧成形が可能な流動性を有する成形材料を得ることができる。上記粒度分*

表1

シリコン 項 目	シリコン1	シリコン2	シリコン3	シリコン4	シリコン5
シリコンの構造	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]$				
重 合 度	18	40	50	60	100
対応する (D)成分名	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅

【0021】

※ ※【表2】

*布を外れる充填剤を用いた場合、流動性が低下するため好ましくない。ここで、本発明における球形溶融シリカの粒度分布はCILA社製のGranulometerモデル715型を用い、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用いて測定した値である。

【0018】また、本発明の成形材料には、臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン等の難燃剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、エポキシシラン、アミノシラン、有機チタネート、アルミニウムアリコラート等のカップリング剤等を必要に応じて使用することができる。以上のような原材料を用いて成形材料を作製する一般的な方法としては、所定の配合量の原材料混合物をミキサー等によって混練し、冷却、粉碎することによって成形材料を得ることができる。本発明で得られる成形材料を用いて半導体を封止する方法としては、低圧トランスファー成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形、注型等の方法によっても可能である。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、実施例及び比較例で用いる(D)成分を合成した。エポキシ当量194、軟化点65℃のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と表1に示す両末端にメルカプト基を有するシリコンオイル1~5を用いて、D₁~D₅を合成した。

【0020】

【表1】

7 充填剤名 粒度範囲	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
2 μm以下	10.7	12.7	9.3	15.2	8.8
2～8 μm	21.6	23.3	18.9	25.3	12.8
8～16 μm	13.5	15.1	12.2	17.1	11.8
16～32 μm	19.2	17.5	20.6	20.9	24.5
32～64 μm	28.7	26.6	31.2	19.3	33.0
64 μm以上	6.3	4.8	7.8	2.2	8.5

【0022】なお、反応条件は以下の通り。

エポキシ樹脂 : 30部
 シリコーオイル : 10部
 トリフェニルホスフィン(触媒) : 0.6部
 メチルイソブチルケトン(溶媒) : 120部
 反応温度 : 還流温度
 反応時間 : 20時間

【0023】実施例1

(A) 成分としてエポキシ当量194、軟化点65℃のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂50重量部とエポキシ当量400、軟化点69℃臭素含有率48重量%の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂20重量部、(B) 成分として水酸基当量106、軟化点82℃のフェノールノボラック樹脂49重量部、(C) 成分としてトリフェニルホスフィン1.0重量部、(D) 成分として上記のD₂ 40重量部、(E) 成分として表2に示す球形シリカE₁ 860部(組成物全体の83重量%)、カルナバワックス1、ブラック1.5重量部、三酸化アンチモン8重量部、カーボンブラック1.5重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5重量部を配合し、10インチ径の加熱ロールを使用して、混練温度85～95℃、混練時間15分の条件で混練した。シート状の混練物を冷却、粉碎することにより実施

例1の成形材料を作製した。

【0024】実施例2～5、比較例1～4

実施例1の(D)成分及び(E)成分を第3表に示すよ*

*うに変えた以外は実施例1と同様にして作製した。以上の9種の成形材料について、線膨張係数、弾性率、流動性の評価を行った。その結果を表3に示す。なお、評価方法は以下の通り。

(1) 線膨張係数

低圧トランスファープレスを用い、金型温度175℃、成形圧力70kg/cm²、成形時間120秒の条件で成形し、その後175℃、6時間後、硬化することにより4×4×20mmの試験片を作製した。これを用い、熱機械分析装置で測定した。

(2) 弾性率

上記と同様の条件で作製した10×70×3mmの試験片を用い、JIS-K-6911の方法で測定した。

(3) 流動性

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用い、金型温度175℃、成形圧力70kg/cm²条件で成形し流動距離を求めた。

【0025】表3に示す結果から、比較例1及び2は線膨張係数及び弾性率が高く低応力性に欠け、また、比較例3及び4は流動性に問題がある。これに対し、実施例1～5は、従来技術にない低膨張かつ低弾性率な硬化物を与える成形材料であり、更に流動性にも優れていることが分かる。

【0026】

【表3】

表3

成形材料 項目	目標値	実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
(D)成分	—	D ₂	D ₈	D ₃	D ₃	D ₄	D ₁	D ₅	D ₃	D ₃
(E)成分	—	E ₁	E ₁	E ₂	E ₃	E ₁	E ₁	E ₁	E ₄	E ₅
線膨張係数 (×10 ⁻⁵ /℃)	1.0 >	0.97	0.90	0.92	0.91	0.98	1.16	1.11	0.92	0.95
弾性率 (kg/mm ²)	2000 >	1680	1630	1650	1640	1790	2150	2130	1720	1680
流動性 (インチ)	20 <	28	30	29	27	28	25	28	12	10
総合判定		○	○	○	○	○	×	×	×	×

【0027】

【発明の効果】本発明の成形材料は、従来の成形材料に*

*比べ超低応力なため、これを用いて半導体部品を封止すれば、信頼性の高い製品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
C08L 63/00

識別記号
NK B
庁内整理番号
8416-4J

F I

技術表示箇所